



(19)

(11) Publication number:

59129247 A

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 58002136

(51) Intl. Cl.: C08L 59/00

(22) Application date: 12.01.83

(30) Priority:	(71) Applicant: ASAHI CHEM IND CO LTD
(43) Date of application publication: 25.07.84	(72) Inventor: MATSUZAKI KAZUHIKO MASAMOTO JUNZO
(84) Designated contracting states:	(74) Representative:

(54) POLYOXYMETHYLENE COMPOSITION**(57) Abstract:**

PURPOSE: To provide a polyoxymethylene compsn. which reduces molding strains and has improved high cycle performance, consisting of a linear polyoxymethylene and a specified branched polyoxymethylene obt'd. by polymerizing formaldehyde or trioxane.

CONSTITUTION: A compsn. consists of a linear polyoxymethylene and a branched polyoxymethylene having a structure wherein an alkylene oxide is added to a polyhydric alcohol obt'd. by polymerizing formaldehyde or trioxane in the presence of an adduct having at least three alcoholic hydroxyl groups per molecule or by copolymerizing formaldehyde or trioxane with a cyclic ether in the presence of said adduct. Preferred cyclic ethers are ethylene oxide, ethylene glycol formal and 1,4-butanediol formal from the viewpoint of improving the mechanical properties of the linear polyoxymethylene.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—129247

⑬ Int. Cl.³
C 08 L 59/00

識別記号

庁内整理番号
2102—4 J

⑭ 公開 昭和59年(1984) 7 月25日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑮ ポリオキシメチレン組成物

⑯ 発明者 正本順三

倉敷市潮通 3 丁目13番 1 旭化成
工業株式会社内

⑰ 特 願 昭58—2136

⑱ 出 願 昭58(1983) 1 月12日

⑰ 出 願 人 旭化成工業株式会社

⑲ 発明者 松崎一彦

大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6
号

倉敷市潮通 3 丁目13番 1 旭化成
工業株式会社内

明 細 書

1 発明の名称

ポリオキシメチレン組成物

2 特許請求の範囲

- (1) 線状ポリオキシメチレンと、アルキレンオキシドが多価アルコールに付加した構造を有し、かつ一分子中に少なくとも 3 個以上のアルコール性水酸基を有する付加化合物の存在下にて、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンを単独重合させるか、或いはホルムアルデヒドもしくはトリオキサンと環状エーテルとを共重合させる事によつて得られる分岐ポリオキシメチレンとからなるポリオキシメチレン組成物
- (2) 線状ポリオキシメチレンが、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンの単独重合体である特許請求の範囲第 1 項記載のポリオキシメチレン組成物
- (3) 線状ポリオキシメチレンが、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンと環状エーテル化合物との共重合体である特許請求の範囲第 1 項記載

のポリオキシメチレン組成物

- (4) 線状ポリオキシメチレンが、ポリオキシメチレン単独重合体と環状エーテル化合物との反応によつて得られる共重合体である特許請求の範囲第 1 項記載のポリオキシメチレン組成物
- (5) 線状ポリオキシメチレンの成分である環状エーテル化合物が、エチレンオキシド、エチレングリコールホルマール及び 1, 4-ブタンジオールホルマールより成る群から選ばれた化合物である特許請求の範囲第 1 項及び第 3 項もしくは第 4 項記載のポリオキシメチレン組成物
- (6) 線状ポリオキシメチレンの 190℃、216 K_g標準荷重 (ASTM-D 1238-57T) 下での溶融指数 (MI) が、0.01 ~ 70 (gr/10分) の範囲である特許請求の範囲第 1 項及び第 2 項から第 4 項のいずれかに記載の組成物
- (7) 分岐ポリオキシメチレンの 190℃、216 K_g標準荷重 (ASTM-D 1238-57T) 下での溶融指数 (MI) が、0.01 ~ 30 (gr/10分) の範囲である特許請求の範囲第 1 項記載のポリオキシメチレ

ン組成物

- (8) 線状ポリオキシメチレン 100 重量部に対する分岐ポリオキシメチレンの添加量が、0.01~20 重量部の範囲である特許請求の範囲第 1 項記載のポリオキシメチレン組成物
- (9) 分岐ポリオキシメチレンの成分である環状エーテルが、エチレンオキシドもしくはエチレングリコールホルマーである特許請求の範囲第 1 項記載のポリオキシメチレン組成物
- (10) 多価アルコールが、グリセリン、トリメチロールプロパン、ソルビタンモノエステル、ペンタエリスリトール及びジグリセリンより成る群より選ばれた化合物である特許請求の範囲第 1 項記載のポリオキシメチレン組成物
- (11) アルキレンオキシドが、エチレンオキシドである特許請求の範囲第 1 項記載のポリオキシメチレン組成物
- (12) アルキレンオキシドが、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド、ステレンオキシド及びシクロヘキセンオキシドよ

るエンジニアリングプラスチックとして、広範な分野で使用されている。通常ポリオキシメチレンはこれらの使用に際しては射出成形機を用いて賦形される。

ポリオキシメチレンは、速い結晶化速度を有する事、高い結晶化度を有する事、樹脂の流動時に異方性がある事等の理由により、射出成形時に成形歪を生じやすく、特に平板等の平滑な成形品では、この歪は反りとなつて表われて来る。

成形歪を解消するための方法として、特公昭 37-8816 号公報ではポリアルキレングリコールの添加、特公昭 37-8815 号公報では脂肪族アルコールの添加、特公昭 37-16174 号公報ではグリセリンの添加が提案されている。これらの方法には、樹脂の機械物性の低下・ポリオキシメチレン本来の性能を損う欠点がある。

一方特公昭 48-8254 号公報では無機核剤を添加し結晶構造を均一化する事が、また特開昭 57-192448 号公報でも無機化合物を添加する事が述べられている。無機核剤は優れた核発生剤としては

り成る群から選ばれた化合物である特許請求の範囲第 1 項記載のポリオキシメチレン組成物

- (13) 多価アルコール 1 モル当りのアルキレンオキシドの平均付加モル数が 1~150 の範囲である特許請求の範囲第 1 項記載のポリオキシメチレン組成物

3. 発明の詳細な説明

本発明は成形歪が極めて小さく且つハイサイクル性を有するポリオキシメチレン組成物に関するものである。更に詳しくは、線状ポリオキシメチレンと、アルキレンオキシドが多価アルコールに付加した構造を有し、かつ一分子中に少なくとも 3 個以上のアルコール性水酸基を有する付加化合物の存在下にて、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンを単独重合させるか、或いはホルムアルデヒドもしくはトリオキサンと環状エーテルとを共重合させる事によつて得られる分岐ポリオキシメチレンとからなる、低歪・ハイサイクル性ポリオキシメチレン組成物に関するものである。

ポリオキシメチレンは、優れた機械物性を有す

機能するが、ポリオキシメチレンの熱安定性を大きく低下せしめる欠陥を有する。無機核剤が添加されたポリオキシメチレンは成形時に熱分解を起こし易い。

特公昭 56-42623 号公報、特公昭 57-19942 号公報においては分岐・網状ポリオキシメチレンを添加する提案がある。これらの公報においては、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル等の多官能性のコモノマー(ターモノマー)を架橋剤として使用し分岐・網状ポリオキシメチレンを合成するとの記述がある。これらの分岐・網状ポリオキシメチレンは核剤としての機能を有し、成形品の球晶の大きさは、これらの分岐・網状ポリオキシメチレンの添加によつて小さくなる。ところがこれらの分岐・網状ポリオキシメチレンを添加する事により、成形品は固く、且つもろくなる。即ち添加により硬度、降伏応力、引張強度、ねじり強度等の強度は向上するが、伸度等の韌性は逆に低下する。ポリオキシメチレンの特長は、バランスのとれた機械物性を有する事にあり、これら

の分岐・網状ポリオキシメチレンの添加により伸度等の初性が低下する事は決して好ましい事ではない。

本発明者らは、バランスのとれたポリオキシメチレンの機械物性を全く損う事なく、ポリオキシメチレンの成形量を小さくし、且つハイサイクル性能を向上させる方法を幅広く検討した結果、以下に詳細に述べる発明を完成した。

本発明は、線状ポリオキシメチレンと、アルキレンオキシドが多価アルコールに付加した構造を有し、かつ一分子中に少なくとも3個以上のアルコール性水酸基を有する付加化合物（以下付加化合物と略称）の存在下にて、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンを単独重合させるか、或いはホルムアルデヒドもしくはトリオキサンと環状エーテルとを共重合させる事によつて得られる分岐ポリオキシメチレン（以下分岐ポリオキシメチレンと略称）とからなる組成物である。

本発明の組成物の特長は、線状ポリオキシメチレンの機械物性を全く損う事なく維持する事と低

歪・ハイサイクル性を有する事である。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明で用いられる線状ポリオキシメチレンの第1は、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンの単独重合体であり、オキシメチレン基の連鎖構造を有するものである。

線状ポリオキシメチレンの第2はホルムアルデヒドもしくはトリオキサンと環状エーテル化合物との共重合体であり、オキシメチレン基の連鎖の間にオキシアルキレン基がランダムに挿入された構造を有するものである。

線状ポリオキシメチレンの第3は、ポリオキシメチレン単独重合体と環状エーテル化合物との反応によつて得られる共重合体であり、上述の第2の線状ポリオキシメチレンと等価の構造を有するものである。

線状ポリオキシメチレンの成分である環状エーテル化合物には、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド等のアルキレンオキシド、

エチレングリコールホルマール、ジエチレングリコールホルマール、トリエチレングリコールホルマール、1,4-ブタンジオールホルマール等の環状ホルマールがある。

これらの環状エーテル化合物の中でも特に線状ポリオキシメチレンの機械物性の向上の観点より、エチレンオキシド、エチレングリコールホルマール及び1,4-ブタンジオールホルマールが好ましい。

これらの線状ポリオキシメチレンの合成に際しては、ホルムアルデヒドの単独重合にはアニオン重合触媒が、ホルムアルデヒドの共重合にはアニオン重合触媒とカチオン重合触媒が、その他の場合にはいずれもカチオン重合触媒が使用される。

線状ポリオキシメチレンは公知の末端安定化法（例えば末端エステル化、末端エーテル化、末端加水分解）を用いて安定化されて、添加に供される。

線状ポリオキシメチレンの190℃、216 K_g標準荷重（ASTM-D1238-57T）下での溶融指数

（MI）は、0.01～70（gr/10分）の範囲であり、実用上の機械物性を満足させる観点より0.1～30の範囲にある事がより好ましい。

本発明で用いる事の出来る分岐ポリオキシメチレンの第1は、付加化合物の存在下でホルムアルデヒドもしくはトリオキサンを単独重合させる事によつて得られる重合体である。

分岐ポリオキシメチレンの第2は、付加化合物の存在下でホルムアルデヒドもしくはトリオキサンと環状エーテルとを共重合させる事によつて得られる重合体である。

分岐ポリオキシメチレンの成分である環状エーテルには、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド等のアルキレンオキシド、エチレングリコールホルマール、ジエチレングリコールホルマール、トリエチレングリコールホルマール、1,4-ブタンジオールホルマール等の環状ホルマール等がある。

これらの環状エーテルの中でも、鎖分岐効率の

観点からエチレンオキシド、エチレングリコールホルマールが特に好ましい。

本発明において用いる事の出来る付加化合物は、アルキレンオキシドが多価アルコールに付加した構造を有し、かつ1分子中に少なくとも3個以上のアルコール性水酸基を有する化合物である。

付加化合物は、通常トリオール、テトラオール、ペンタオール、ヘキサオール等の多価アルコールにアルキレンオキシドを付加させる事によつて得られる。

多価アルコールとしてはグリセリン、トリメチロールプロパン、ソルビタンモノエステル、ジグリセリンモノエステル等のトリオール、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ソルビタン等のテトラオール、フルクトース、グリコース等のペンタオール、ソルビトール等のヘキサオールがある。これらの多価アルコールの中でも入手の容易さと精製の容易さの観点より、グリセリン、トリメチロールプロパン、ソルビタンモノエステル、ペンタエリスリトール及びジグリセリンが特に好まし

い。

本発明において多価アルコールに付加されるべきアルキレンオキシドには、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド、オキセタン、3,3-ビス(クロルメチル)オキセタン、テトラヒドロフラン、オキセパン、スチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド等がある。これらのアルキレンオキシドの中でも特にエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド、スチレンオキシド及びシクロヘキセンオキシドが好ましく、更にはエチレンオキシドが特に好ましい。

ここで注意すべきポイントは、多価アルコールへのアルキレンオキシドの付加モル数である。即ち多価アルコールへのアルキレンオキシド付加物を用いて得られた分岐ポリオキシメチレンを用いる場合に限つて、これらの分岐ポリオキシメチレンが添加されるべき線状ポリオキシメチレンの機械物性が全く損なわれる事なく、低歪・ハイサイ

クル性を組成物に付与する事が可能となる。アルキレンオキシドが多価アルコール1モル当り1モル付加した化合物を用いた場合も、多価アルコールを直接用いる場合或いは1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル等の多官能性の架橋剤を用いる場合に較べて、機械物性とくに靱性の低下は半減する。これは実に驚くべき効果であると言わざるを得ない。

多価アルコール1モル当りのアルキレンオキシドの平均付加モル数は1~150の間にある事が必要である。付加モル数の下限は機械物性の低下を抑制する観点より制限され、上限は主として付加化合物が用いられる重合時の鎖分岐の効率の観点より制限される。即ち平均付加モル数が150を越えると、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンの単独重合/共重合時における付加化合物の連鎖移動効率(鎖分岐の効率)は低下する。

鎖分岐の効率が低下すると生成した分岐ポリオキシメチレンの添加効果も低下し、低歪・ハイサイクル性の付与が十分に達成されない。

この様な観点より平均付加モル数のより好ましい範囲は、2~70である。

ここで付加化合物を具体的に例示すると次の如くである。

グリセリンエチレンオキシド付加物(平均分子量800)、グリセリンプロピレンオキシド付加物(平均分子量660)、トリメチロールプロパンエチレンオキシド・プロピレンオキシド混合付加物(平均分子量1,050、エチレンオキシド/プロピレンオキシド=3/1(重量比))、ソルビタンモノラウレートエチレンオキシド付加物(平均分子量2000)、ソルビタンモノステアレートブチレンオキシド付加物(平均分子量2150)、ジグリセリンモノアセテートイソブチレンオキシド付加物(平均分子量1,630)、ペンタエリスリトールエチレンオキシド付加物(平均分子量1,500)、ペンタエリスリトールテトラヒドロフラン付加物(平均分子量1,870)、ジグリセリンエチレンオキシド付加物(平均分子量810)、ソルビタンプロピレンオキシド付加物(平均分子量5,800)、フルクト

ースエチレンオキシド付加物(平均分子量1,250)、グルコーススチレンオキシド付加物(平均分子量1,780)、ポリヒドロキシポリオレフィンシクロヘキセンオキシド付加物(平均分子量4,890、ポリブタジエンの二重結合をエポキシ化・水添して合成され1分子中にアルコール性水酸基を平均3.8個含有する重合体にシクロヘキセンオキシドを付加させた化合物)

これらの分岐ポリオキシメチレンの合成に際しては、ホルムアルデヒドの単独重合にはアニオン重合触媒が、ホルムアルデヒドの共重合にはアニオン重合触媒とカチオン重合触媒が、他の場合はいずれもカチオン重合触媒が使用される。

分岐ポリオキシメチレンは重合された後、公知の安定化法を用いて安定されて添加に供されるし、また安定化されずにそのまま添加に供される事も可能である。

分岐ポリオキシメチレンの190℃、216 Kp標準荷重(ASTM-D 1238-57 T)下での溶融指数は、0.01~3.0の間にある事が必要である。即ち本発

明で用いる事の出来る分岐ポリオキシメチレンは190℃において必ず溶融する事が必要である。

溶融しない分岐・網状重合体を用いると機械物性と共に靱性の低下が認められる。従つて本発明では溶融しない分岐・網状重合体を用いる事は出来ない。

1,4-ブタンジグリシジルエーテル等の多官能性モノマー(コモノマー、ターモノマー)を用いると通常生成された重合体は架橋され、網状化する。架橋によつて網状化された重合体はもはや溶融せず本発明では使用する事が出来ない。

本発明に用いる分岐ポリオキシメチレンは、分岐を有するのみであり、決して架橋・網状化する事はない。従つて本質的に溶融する重合体である。

また分岐ポリオキシメチレンのMIのより好ましい範囲は0.05~10.5(gr/10分)の範囲である。

線状ポリオキシメチレン100重量部に対する分岐ポリオキシメチレンの添加量は、0.01~20重量部の範囲である。添加量の下限は成形性の観点より、また添加量の上限は射出成形の容易さの観

点より制限を受け、添加量のより好ましい範囲は0.05~5重量部である。

分岐ポリオキシメチレンが添加された線状ポリオキシメチレンの球晶の大きさは、無添加の場合に較べて小さくなる。この事実より分岐ポリオキシメチレンは、分岐ポリオキシメチレンを含む溶融樹脂が冷却され固化する際に核発生剤として機能するものと思われる。

この機能が発現されるため本発明の組成物は成形時に極めて成形量の小さい成形品を与えるものと推察される。

また本発明の組成物の成形時における時間、とくに冷却時間を短かくしても成形品は歪まず、極めて短時間の成形時間(成形サイクル)でも本発明の組成物は良好な成形品を与える。即ち本発明の組成物は、成形量が小さく且つハイサイクル性を有するものである。

本発明の組成物には、ポリオキシメチレンの安定剤として従来公知の化合物を更に添加して用いる事も可能である。公知の安定剤の第1は熱安定

剤であり、アミド化合物、ポリアミド、アミン化合物、メラミン、ポリビニルピロリドン等がある。また公知の安定剤の第2は酸化防止剤であり、ヒンダードフェノール化合物等がある。また公知の安定剤の第3は光安定剤であり、ベンゾトリアゾール化合物、ヒドロキシベンゾフェノン化合物等がある。

これらの安定剤は通常線状ポリオキシメチレン100重量部に対して0.05~10重量部、より好ましくは0.1~5重量部添加される。

本発明のポリオキシメチレン組成物を製造するには、各成分を粉末又は粒状で相互に混合し、ついで押出機等の溶融装置を用いて均質化する事が必要である。

以下実施例により本発明を具体的に説明する。尚実施例中の用語の意味する所は下記の如くである。

MI: 190℃、216 Kp標準荷重下での溶融指数(ASTM-D 1238-57 T)

添加量(phr): 線状ポリオキシメチレン100重

量部当りの添加量

酸化防止剤 AO-A; 2,2-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)

酸化防止剤 AO-B: ペンタエリスリトール-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオネート]

結晶化温度: 重量3.0grの試料をDSC(パーキンエルマー社製DSC-2C)中で10℃/分の割合で200℃まで加熱し、200℃にて5分間保持する。次いで10℃/分の割合で冷却した時のピーク頂を示す温度を結晶化温度とする。結晶化温度の高い方が成形時の結晶化速度が早く、ハイサイクル性を有する。

反り: 以下の成形条件・測定条件に基づき求めた値、反りの値の小さい方が成形歪のより少ない事を意味する。

成形条件

成形機 日鋼70A

成形品形状 1mm厚み、径150mm円板センターゲート

に吹込み、56℃にて重合せしめた。重合体をシクロヘキサンより分離後、重合体の末端を無水酢酸でアセチル化する事により、重合体を安定化せしめた。この重合体のMIは15.2(gr/10分)であつた。

(2) 分岐ポリオキシメチレン

無水のホルムアルデヒドを、重合触媒としてのジブチル錫ジラウレート、分子量調節剤(兼鎖分岐剤)としてのトリメチロールプロパンエチレンオキシド付加物(平均分子量310、エチレンオキシドの平均付加モル数4)を含むシクロヘキサン中に吹込み、56℃にて重合せしめた。重合体をシクロヘキサンより分離後、重合体末端を無水酢酸でアセチル化する事により、重合体を安定化せしめた。この重合体のMIは1.4(gr/10分)であつた。

(3) 組成物

(1)の線状ポリオキシメチレンに、以下の化合物を添加した後、50mmφ押出機にて熔融混合せしめた。

金型温度 70℃

シリンダー温度 195℃

射出圧力 45Kg/cm²G

射出時間 12秒

冷却時間 20秒

測定条件

成形品を25℃、50%R.H.下で48時間放置後、ダイヤル・ゲージ(1/100mm単位)を用いて測定、反りの数値は、円板の中心を基準面とし、円周の基準面よりの最大偏移をμ単位で表わしたもの。

球晶サイズ:

マイクロームを用いて成形品より試料片を切り出し、偏光顕微鏡を用いて測定。

引張強度・引張降伏点伸度:

ASTM-G-638に準じて測定。

実施例1

(1) 線状ポリオキシメチレン

無水のホルムアルデヒドを、重合触媒としてのジブチル錫ジラウレートを含むシクロヘキサン中

(2)の分岐ポリオキシメチレン	0.4 PHR
ナイロン 66	0.5 PHR
AO-A	0.3 PHR

この組成物のMIは15.1(gr/10分)であり、結晶化温度は151.0℃であつた。またこの組成物の成形品の反りは130μ、球晶サイズは8μであつた。これらの事実よりこの組成物は、低い成形歪とハイサイクル性とをあわせ持つている事が明白となつた。またこの成形品の引張強度は760Kg/cm²、引張降伏点伸度は50%であり、剛性(強度)・靱性とも全く低下していない。

実施例2

(4) 線状ポリオキシメチレン

無水のトリオキサソ98%とエチレンオキシド2%とを2枚のE羽根を有するニーダー中で混合後、重合触媒としての三弗化ホウ素ジブチルエーテラートを加え重合を開始せしめた。15分後トリブチルアミンを加え重合を停止せしめた。この重合体に次いで5%のトリエチルアミン-水混合物を加え、ペント付65mmφ押出機に供給した。押

出機中で溶融加水分解を受けて末端の不安定部分を除去された重合体のMIは9.0(gr/10分)であつた。

(5) 分岐ポリオキシメチレン

無水のトリオキサン97.5%、エチレンオキシド20%、分子重調節剤(兼鎖分岐剤)としてのグリセリンプロピレンオキシド付加物0.5%(平均分子量270、プロピレンオキシドの平均付加モル数3)をニーダー中で混合後、重合触媒としての三弗化ホウ素ジエチルエーテレートを加え重合を開始せしめた。20分後重合を停止し、次いで重合体を押出機中で溶融加水分解に服せしめる事により安定化させた。この重合体のMIは0.95(gr/10分)であつた。

(6) 組成物

(4)の線状ポリオキシメチレンに、以下の化合物を添加した後、6.5mmφ押出機にて溶融混合せしめた。

(5)の分岐ポリオキシメチレン	0.5 PHR
メラミン	0.3 PHR

持する様に連続的に供給した。反応の停止後重合体を溶媒より分離し、次いで溶融加水分解法により安定化せしめた。この重合体のMIは8.8(gr/10分)であり、ポリオキシメチレン中にオキシエチレン基がランダムに挿入されたランダム共重合体が得られた。

(8) 分岐オキシメチレンコポリマー

無水のトリオキサン95%、エチレングリコールホルマール3%、分子重調節剤(兼鎖分岐剤)としてのペンタエリスリトールエチレンオキシド付加物(平均分子量580、エチレンオキシドの平均付加モル数10)2%の混合物に、四塩化錫を加え、15分間重合を継続した。重合の停止後重合体を湯水で3回洗滌する事により触媒残液を除いた。この重合体のMIは、5.4(gr/10分)であつた。

(9) 組成物

(7)の線状ポリオキシメチレンに、以下の化合物を添加した後、6.5mmφ押出機にて溶融混合せしめた。

AO-B

0.4 PHR

この組成物の諸物性は次の通りであつた。

MI 9.0 (gr/10分)

結晶化温度 146.8℃

反り 140μ

球晶サイズ 7μ

引張強度 650 Kg/cm²

引張降伏伸度 60%

この組成物は、低い成形歪とハイサイクル性を有しており、同時に優れた機械物性を保持している。

実施例3

(7) 線状ポリオキシメチレン

n-ヘキサン中に25%の濃度でポリオキシメチレンを懸濁させた。この懸濁液にエチレンオキシドを吹き込み、エチレンオキシドの濃度を0.05 mole/l-ヘキサンになる様に調整した。ついでこの懸濁液に三弗化ホウ素ジエチルエーテレートを加え60℃にて10分間反応せしめた。この間エチレンオキシドは0.05 mole/l-ヘキサンを維

(8)の分岐ポリオキシメチレン 1.0 PHR

ジシアジアミド 0.4 PHR

AO-A 0.4 PHR

PEG 6000 1.0 PHR

この組成物の諸物性は次の通りである。

MI 8.9 (gr/10分)

結晶化温度 147.2℃

反り 120μ

球晶サイズ 7μ

引張強度 650 Kg/cm²

引張降伏点伸度 63%

この組成物も低い成形歪とハイサイクル性をあわせ持つている。

比較例1

実施例1の(1)で得た線状ポリオキシメチレンに以下の化合物を添加した後、5.0mmφ押出機にて溶融混合せしめた。

ナイロン 66 0.5 PHR

AO-A 0.3 PHR

この組成物は以下の諸物性を有している。

MI 15.2 (gr/10分)

結晶化温度 146.9℃

反り 360μ

球晶サイズ 215μ

引張強度 750 Kg/cm²

引張降伏点伸度 50%

実施例1の(2)で得た分岐ポリオキシメチレンを添加しない場合には、成形歪も大きく、ハイサイクル性も十分ではない。

比較例2

実施例2の(4)で得た線状ポリオキシメチレンに以下の化合物を添加した後、65mmφ押出機にて溶融混合せしめた。

メラミン 0.3 PHR

AO-B 0.4 PHR

この組成物は以下の諸物性を有している。

MI 9.0 (gr/10分)

結晶化温度 144.5℃

反り 390μ

球晶サイズ 250μ

これらの組成物の諸物性を第3表に示した。いづれの実施例においても低歪・ハイサイクル性を有する組成物が得られている。

また実施例15~18より、分岐ポリオキシメチレンの添加量を増加させると歪は小さくなり且つハイサイクル性も向上する傾向が読みとれる。

またいづれの実施例においても剛性(強度)と靱性をあわせ持った組成物が得られている。

(余白)

引張強度 645 Kg/cm²

引張降伏点伸度 60%

実施例2の(5)で得た分岐ポリオキシメチレンを添加しない場合には、成形歪も大きく、ハイサイクル性も不十分である。

実施例4~18

00 線状ポリオキシメチレン

第1表に示す出発物質、環状エーテル化合物より線状ポリオキシメチレンを合成した。

01 分岐ポリオキシメチレン

第2表に示す出発物質、環状エーテル及び付加化合物より分岐ポリオキシメチレンを合成した。また添加量も第2表に併せて示した。

02 組成物

第1表に示した線状ポリオキシメチレンに第2表に示した分岐ポリオキシメチレン及び以下に示す安定剤を添加し、50mmφ押出機を用いて溶融混合した。

ナイロン6/6-10 二元コポリマー 0.5 phr

AO-A 0.4 phr

第1表

実施例	線状ポリオキシメチレン		MI (gr/10分)
	出発原料	環状エーテル化合物	
4	ホルムアルデヒド	—	25.3
5	ホルムアルデヒド	1,4-ブタンジオールホルマール	27.0
6	ポリオキシメチレンジハイドロキソド	エチレングリコールホルマール	26.2
7	"	1,4-ブタンジオールホルマール	8.7
8	トリオキサン	プロピレンオキシド	9.5
9	"	シクロヘキセンオキシド	9.2
10	"	ステレンオキシド	26.5
11	"	ブチレンオキシド	27.2
12	"	イソブチレンオキシド	23.3
13	ホルムアルデヒド	—	15.4
14	ポリオキシメチレンジメトキシド	ジエチレングリコールホルマール	36.7
15	トリオキサン	エチレンオキシド	9.0
16	"	"	"
17	"	"	"
18	"	"	"

第 2 表

実施例	分 岐 ポ リ オ キ シ メ チ レ ン				
	出発原料	環状エーテル	付 加 化 合 物	MI (gr/10分)	添加量 (phr)
4	ホルムアルデヒド	—————	ソルビタンモノラウレートエチレンオキシド付加物 (平均分子量 2000)	8.5	0.5
5	"	—————	ペンタエリスリトールプロピレンオキシド付加物 (平均分子量 2500)	18.7	1.5
6	"	エチレングリコール ホルマー	ジグリセリンブチレンオキシド付加物 (平均分子量 850)	18.7	8.4
7	トリオキサン	エチレンオキシド	ソルビタンイソブチレンオキシド付加物 (平均分子量 1740)	3.2	0.4
8	"	ステレンオキシド	ポリヒドロキシポリオレフィンエチレンオキシド付 加物 (平均分子量 3860)	0.8	0.2
9	"	シクロヘキセンオキ シド	グリセリンシクロヘキセンオキシド付加物 (平均分子量 490)	0.5	0.02
10	"	1,6-ヘキサジオ ールホルマー	トリメチロールプロパンエチレンオキシド付加物 (平均分子量 450)	0.04	0.03
11	ホルムアルデヒド	—————	ジグリセリンモノアセートエチレンオキシド付加 物 (平均分子量 760)	4.6	0.3
12	"	エチレンオキシド	グリセリンエチレンオキシド・プロピレンオキシド 混合付加物 (平均分子量 3150)	4.3	0.4
13	"	—————	ペンタエリスリトールテトラヒドロフラン付加物 (平均分子量 480)	5.7	1.0
14	"	ジエチレングリコー ルホルマー	トリメチロールエタンエチレンオキシド付加物 (平均分子量 520)	45.6	10.3
15	トリオキサン	エチレンオキシド	グリセリンプロピレンオキシド付加物 (平均分子量 400)	3.2	0.05
16	"	"	"	"	0.1
17	"	"	"	"	0.4
18	"	"	"	"	0.8

第 3 表

実施例	組 成 物				
	結晶化温度 (℃)	反 り (μ)	球晶サイズ (μ)	引張強度 (Kg/cm ²)	引張降伏 点伸度 (%)
4	151.0	140	6	750	42
5	147.0	185	13	650	45
6	147.0	190	14	650	44
7	147.5	160	8	650	64
8	146.3	140	8	655	58
9	144.6	198	13	645	62
10	144.8	198	12	647	46
11	146.5	155	7	655	44
12	146.2	135	8	660	57
13	151.3	120	9	760	46
14	148.2	196	14	660	40
15	146.0	190	13	645	63
16	146.3	160	9	650	60
17	146.6	145	7	655	59
18	147.0	110	4	660	58

比較例 3 ~ 9

⑬ 線状ポリオキシメチレン

第 4 表に示す化合物より線状ポリオキシメチレンを合成した。

⑭ 分岐・網状ポリオキシメチレン

第 5 表に示す化合物より分岐・網状ポリオキシメチレンを合成した。また添加量も第 5 表に併せて示した。

⑮ 組成物

第 4 表に示した線状ポリオキシメチレンに第 5 表に示した分岐・網状ポリオキシメチレン及び以下に示す安定剤を添加し、50mmφ 押出機を用いて溶融混合した。

ナイロン 6/6-10 二元コポリマー 0.5 phr

AO-A

0.4 phr

これらの組成物の諸物性を第 6 表に示した。分岐・網状ポリオキシメチレンを添加する量によつて、確かに歪は小さくなるが、重合体は固く且つもろくなり、伸度の低下が顕著となる。即ち分岐・網状ポリオキシメチレンの添加により剛性

(強度)は向上するが、靱性は逆に低下する。

第 4 表

比較例	線状ポリオキシメチレン		M I (gr/10分)
	出発原料	環状エーテル化合物	
3	ホルムアルデヒド	—	25.3 ¹⁾
4	"	1,4-ブタンジオールホルマール	27.0 ²⁾
5	トリオキサン	エチレンオキシド	9.0 ³⁾
6	"	プロピレンオキシド	9.5 ⁴⁾
7	"	シクロヘキセンオキシド	9.2 ⁵⁾
8	"	ブチレンオキシド	27.2 ⁶⁾
9	ポリオキシメチレンジハイドロキシド	エチレングリコールホルマール	26.2 ⁷⁾

- 1) 実施例 4 と同一の線状ポリオキシメチレン
 2) 実施例 2
 3) 実施例 15
 4) 実施例 8
 5) 実施例 9
 6) 実施例 11
 7) 実施例 6

第 5 表

比較例	モノマー (%)	コモノマー (%)	ターモノマー (%)	MI (gr/10分)	添加量 (phr)
3	トリオキサン	エチレンオキシド	1.4-ブタンジオール ジグリシジルエーテル	0.2	0.08
4	"	"	"	0.6	0.5
5	"	"	"	1.0	"
6	"	"	"	2.0	"
7	"	"	"	3.0	"
8	"	エチレングリコールホルマール	ジシクロペンタジエン ジオキシド	1.0	1.0
9	"	エチレンオキシド	p-グリシジルオキシベン ゼンアルデヒド	10.0	1.0

第 6 表

比較例	結晶化温度 (℃)	反り (μ)	球晶サイズ (μ)	引張強度 (Kg/cm ²)	引張降伏 点伸度 (%)
3	150.4	205	30	790	30
4	146.7	204	10	680	31
5	146.7	195	13	685	38
6	146.8	190	11	688	35
7	147.0	180	9	690	32
8	146.8	205	13	700	24
9	146.9	198	23	700	20

比較例 10

実施例 1 で用いたトリメチロールプロパンエチレンオキシド付加物に代えて、トリメチロールプロパンを用いた他は全て実施例 1 と同じ試薬を使用し、実施例 1 と同様に操作した。

得られた組成物の諸物性は次の通りであつた。

MI 14.9 (gr/10分)

結晶化温度 150.9℃

反り 196 μ

球晶サイズ 38 μ

引張強度 790 Kg/cm²

引張降伏点伸度 32 %

エチレンオキシドの付加しないトリメチロールプロパンを直接用いて得られた重合体を添加してなる組成物の場合には、伸度の低下が顕著である。

特許出願人 旭化成工業株式会社